

УДК 666.295

## ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ БИОЦИДНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

И.А. Левицкий, А.Н. Шиманская, А.Д. Прыбыльский  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

В последнее время большое внимание уделяется разработке строительных материалов, обладающих антибактериальными свойствами, в связи с недостаточной эффективностью известных решений по борьбе с размножением болезнетворных бактерий, а также необходимостью снижения стоимости получения бактерицидных материалов.

В связи с этим целью работы является разработка составов и установление особенностей структуро- и фазообразования в процессе синтеза бесциркониевых износостойких глазурных покрытий керамических плиток для полов, обладающих требуемыми физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками, в том числе антибактериальной активностью.

В настоящем исследовании при синтезе глазурных покрытий в качестве глушителей использовались  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Как известно, диоксид титана способен не только изменять состав и концентрацию основных кристаллических фаз, воздействуя на температурный интервал образования и структуру продуктов кристаллизации, но и принимать активное участие в фазовых превращениях, выделяясь из стекла в виде кристаллических соединений – рутила, титанатов кальция и магния. Оксид цинка обеспечивает достаточное глушение и белизну покрытий, высокие показатели эксплуатационных свойств, а также способствует увеличению микротвердости и износостойкости покрытий за счет образования кристаллических фаз ганита и виллемита.

Для приготовления глазурной суспензии использовались следующие сырьевые материалы, мас. %: полевой шпат – 16,0–24,0; цинковые белила – 1,0–9,0; диоксид титана – 6,0–12,0 при постоянном содержании каолина, глинозема, доломита, волластонита, огнеупорной глины, кварцевого песка и фритты ОР [1], общее количество которых составляло 65,0 %. В качестве электролита в состав глазурной суспензии вводился триполифосфат натрия.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью  $(50 \pm 1)$  % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток.

Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре  $(1200 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение  $(50 \pm 2)$  мин в ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь). Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

После синтеза образцов глазурных покрытий проводилась оценка соответствия их физико-химических свойств требованиям нормативно-технической документации.

Визуальная оценка покрытий показала, что синтезированные полуфриттованные глазури характеризуются достаточно высокой степенью глушения, шелковисто-матовой фактурой поверхности, обеспечивающей противоскользящие свойства.

Для определения белизны и блеска глазурованных изделий применялся прибор ФБ-2 (Россия). В качестве эталона для определения блеска покрытия использовалась пластинка из увиолевого стекла, блеск которой равен 65 %. Для измерения белизны глазури в качестве эталона применялась баритовая пластинка со значением белизны 99,6 %. Исследованиями установлено, что блеск синтезированных глазурных покрытий составляет 13–73 %. Показатели белизны покрытий находятся на достаточно высоком уровне – 79–87 %, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58).

Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия) с автоматической обработкой данных. Высокие значения микротвердости образцов глазурей (5930–6550 МПа) и твердости по шкале Мооса (6,0) свидетельствуют о формировании покрытий с высокой устойчивостью к истиранию.

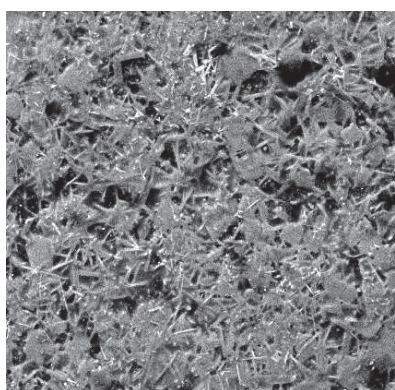
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном дилатометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °C. Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок», которая достигается благодаря близости значений ТКЛР синтезированных глазурей  $((56,0–69,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$  и керамической основы  $((70,0–75,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$ , позволила получить бездефектные изделия с термической стойкостью, составляющей 200 °C.

Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков изменения после воздействия раствора № 3 в течение 6 ч (ГОСТ 27180–2001), это позволяет заключить, что структура глазурей представлена химически устойчивыми кристаллическими фазами и

стекловидной составляющей.

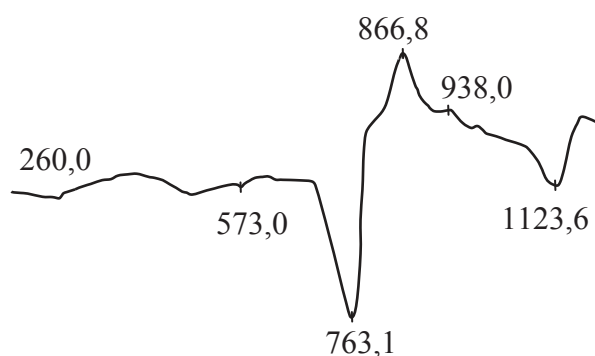
Степень износостойкости покрытия оптимального состава составляет 3–4 (ГОСТ 27180–2001), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры или дома, а также небольшого офиса.

Изучение микроструктуры покрытий проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max и приставкой фазового анализа EBSD HKL (Tescan, Чехия). Исследование поверхности глазури методом полуколичественного микрорентгеноспектрального анализа подтвердило, что покрытие состоит из сросшихся хаотично направленных таблитчатых кристаллов анортита размером 10–50 мкм, между которыми встречаются прослойки стекловидной фазы, игольчатые кристаллы рутила – 10–30 мкм и октаэдрические новообразования гангита – менее 5 мкм (рисунок 1).



50 мкм

**Рисунок 1 – Электронно-микроскопический снимок глазурного покрытия оптимального состава (× 500)**



Температура приведена в °С

**Рисунок 2 – Кривая ДСК глазурной шихты оптимального состава**

Кроме того, в зависимости от состава в покрытиях идентифицируются следующие кристаллические фазы: корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), титанат магния ( $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ ) и перовскит или титанат кальция ( $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ).

На рисунке 2 приведена кривая ДСК глазурной композиции оптимального состава. Слабый эндоэффект при  $260^\circ\text{C}$  обусловлен удалением химически связанной воды, содержащейся в глинистых минералах. Эндотермический эффект с минимумом при  $573,0^\circ\text{C}$  связан с модификационным переходом кварца. ДСК показала наличие эндоэффекта с минимумами при  $763,1$  и  $938,0^\circ\text{C}$  которые, по нашему мнению, характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и каль-

ция, входящих в состав доломита, соответственно. Экзоэффект при 866,8 °С связан с образованием анортита. Анализ также показал наличие эндотермического эффекта в интервале температур 950–1130 °С, который связан с плавлением составляющих шихты.

При введении в состав глазурной композиции оптимального состава антибактериальной добавки на основе фосфатов и соединений серебра получено покрытие, обладающее высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 (*E. coli*) и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*) (таблица 1, 2). Исследование антибактериальной активности осуществлялось сотрудниками РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск, Республика Беларусь).

**Таблица 1 – Оценка антибактериальной активности образцов глазурованных плиток для полов в соответствии с Инструкцией 2.1.2.10-12-38-2006**

Тест-штамм	Контрольный образец, КОЕ/мл				Опытный образец, КОЕ/мл			
	0	6 ч	12 ч	24 ч	0	6 ч	12 ч	24 ч
<i>E. coli</i>	$3,0 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^2$	$9,6 \cdot 10^1$
<i>S. aureus</i>	$3,7 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^1$

**Таблица 2 – Оценка антибактериальной активности образцов глазурованных плиток для полов в соответствии с ИСО 22196:2011**

Тест-штамм	Контрольный образец, lgКОЕ/мл		Опытный образец	Антибактериальная активность	Достоверность результатов
	0	24 ч	24 ч		
<i>E. coli</i>	4,47 <sup>1)</sup>	3,50	1,90	1,60	0,026
<i>S. aureus</i>	4,55	3,37	1,66	1,70	0,025

Примечание: 1) Количество микроорганизмов представлено как среднее арифметическое по результатам трех повторностей в lgКОЕ/мл

Таким образом, применение плиток для полов, декорированных разработанными составами глазурных композиций, увеличит срок эксплуатации плиток для полов за счет повышения их износостойкости, а также обеспечит надежную антибактериальную защиту.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. ВУ 15539 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А.И. Позняк, Н.В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.